CHEMISCHE

UND

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNG

DES

KOCHBRUNNEN

ZU

WIESBADEN.

NEBST UNTERSUCHUNGEN ÜBER DESSEN RADIOAKTIVITÄT.

AUSGEFÜHRT IM

CHEMISCHEN LABORATORIUM FRESENIUS

VON

Dr. ERNST HINTZ,

PROFESSOR, DIREKTOR UND MITINHABER DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS FRESENIUS ZU WIESBADEN,

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. L. GRÜNHUT,

DOZENT UND ABTEILUNGS-VORSTEHER AM CHEMISCHEN LABORATORIUM FRESENIUS ZU WIESBADEN.

Seit der letzten, durch R. Fresenius[1]) ausgeführten vollständigen chemischen Analyse des Wiesbadener Kochbrunnens sind etwa 20 Jahre verflossen, und es erschien daher nicht ohne Interesse, durch eine erneute Untersuchung sich von der Konstanz der Zusammensetzung aufs neue zu vergewissern.

Von der städtischen Kurverwaltung zu Wiesbaden wurde uns der Auftrag erteilt, eine solche Untersuchung vorzunehmen und sie des weiteren auf die Bestimmung der physikalisch-chemischen Konstanten und der Radioaktivität auszudehnen.

A. Allgemeine Verhältnisse.[2])

Die Fassung des Kochbrunnens ist gelegentlich der Errichtung der neuen Trinkhalle, die in den Jahren 1888—1890 von dem Architekten W. Bogler erbaut wurde, in mehrfacher Beziehung gegen früher verändert worden. Man wollte damals das äussere Ansehen des Kochbrunnens in würdiger und monumentaler Weise umgestalten, damit es der anschliessenden neuen Trinkhalle entspreche, und zugleich die grosse Wassermenge und die dem Brunnen reichlich entströmenden Gase dem Publikum zur Anschauung bringen, und zwar sowohl vom Innern des Quellentempels, als auch von aussen.

---

1) Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 39, 1, 1886.

2) Die folgenden Angaben stützen sich auf Akten des hiesigen Stadtbauamtes, deren Einsichtnahme und Benutzung für die Zwecke der vorliegenden Arbeit uns freundlichst gestattet wurde.

Ein Projekt, welches dieses Programm zu verwirklichen geeignet war, wurde gemeinschaftlich von dem Architekten W. Bogler und dem jetzigen Baurat E. Winter, damaligem Direktor der städtischen Gas- und Wasserwerke zu Wiesbaden, ausgearbeitet. Dasselbe kam in der Weise, wie es nachstehend beschrieben ist, im Herbst 1890 zur Ausführung.

Der Quellentempel, durch welchen der Kochbrunnen überbaut wurde, hat in seinem Grundriss die Form eines regelmäfsigen Achtecks. Er ist ein selbständiges Bauwerk, das sich mittels einer kurzen Treppenverbindung an die Trinkhalle anschliesst. Der Aufbau ist architektonisch reich gegliedert; zwischen den mit jonischen Säulen verzierten Eckpfeilern sind als Füllungen grosse Glasfenster angebracht, die mit schön gestaltetem Eisengitterwerk versehen sind. Über dem Ganzen wölbt sich eine Kuppel, auf deren Mitte eine Laterne aufgesetzt ist. Die aus dem heissen Wasser aufsteigenden Dämpfe strömen aus dem obersten Teil der Kuppel, welche hier offen, bezw. nur mit einem Gitterwerk verschlossen ist, und zwischen den Zwergsäulen der Laterne hindurch in das Freie.

Was nun die eigentliche Fassung der Quelle betrifft, so ist das Quellenbecken von sechsseitigem Grundriss. Das Sechseck ist kein regelmäfsiges, sondern es ist erhalten, indem von einem regelmäfsigen Achteck, das konzentrisch dem Achteck des Brunnentempelgrundrisses eingeschrieben ist, die drei nach der Trinkhalle zu gelegenen Seiten durch eine Sehne abgeschnitten sind.

Die Umfassungsmauern des Quellenbeckens sind auf die Fundamente der früheren Fassung aufgesetzt, da dieselben hinreichend stark waren, um ohne weiteres für den neuen Aufbau benutzt werden zu können, und man von einer Änderung der Fundamente um so lieber absah, als man durch Beibehaltung der bisherigen Umgrenzung der Wasseroberfläche sicher der Gefahr vorbeugen konnte, die Wassermenge des Kochbrunnens zu verändern.

In dieses Quellenbecken strömen, genau wie in früherer Zeit, die einzelnen Wasseradern, welche den Kochbrunnen speisen, 15 an der Zahl, ein; doch hat man die früher auf einer relativ grossen Fläche emporsprudelnden Wasser- und Gasmassen auf einen kleineren Raum konzentriert. Zu diesem Zweck wurde in den Brunnen unter Wasseroberfläche ein Schirm eingebaut, der in der Mitte eine grössere Öffnung

hat. Die dem Quellenboden entströmenden Gase steigen an der unteren schrägen Fläche des Schirmes empor und rufen in der Mitte des Quellenbeckens eine kräftig aufsprudelnde Bewegung des Wassers hervor. Diese Bewegung erstreckt sich auch auf die zur Seite stehenden Wassermassen, zumal einzelne Gasblasen zwischen den Fugen der verschiedenen Teile, aus denen der Schirm zusammengefügt ist, ihren Weg hindurch nehmen.

Die Entnahme des Wassers für die Trinkkur geschieht an der der Trinkhalle zugewandten Seite der Umfassung durch Schöpfen. Die ursprüngliche Absicht, an Stelle des Schöpfens aus dem Quellenbecken ein Zapfen aus geeigneten Abläufen (es waren deren 3 mit je 3 Ausgüssen vorgesehen) vornehmen zu lassen, scheiterte an dem Widerspruch der servitutberechtigten Badhausbesitzer, die hierin, wegen des damit verbundenen vermehrten Wasserverbrauchs, einen Eingriff in ihre Rechte erblickten.

Neben dem Quellenbecken ist eine Messkammer angebracht, zu der ein Unterablauf aus dem Quellenbecken den Zufluss des Wassers ermöglicht. Dieser Unterablauf ist mit einer vollkommen dichten Verschlussvorrichtung versehen und tritt nur bei Öffnen derselben, zum Zwecke der Ergiebigkeitsmessung, in Funktion.

Gegen den früheren Zustand wurde ferner insofern eine Änderung geschaffen, als die Art der Zuteilung des zu Badezwecken zu verwendenden Wassers an die einzelnen Berechtigten geändert wurde. Bis dahin erfolgte die Verteilung durch 9 in den Umfassungsmauern des Quellenbeckens angebrachte Öffnungen. Es wurden nun 3 Verteilungskammern ausserhalb des Quellentempels angelegt und diese durch weite Öffnungen mit dem Innern des Kochbrunnenbeckens in eine solche Verbindung gesetzt, dass sie eigentlich nur einen ausserhalb der Überbauung liegenden Teil des Kochbrunnens darstellen. Die Verteilungskammern enthalten dann wieder dieselben Maſsöffnungen oder Wasserzolle, wie sie bis dahin in der Umfassungsmauer selbst angebracht waren. Diese Form der Anlage bietet den grossen Vorteil, dass die Öffnungen nach Aufheben der die Verteilungskammern deckenden Strassenplatten leicht zu kontrollieren und von etwa abgesetztem Sinter zu reinigen sind.

Die neun gleichen Anteile des Kochbrunnenwassers, die solchergestalt abgegrenzt sind, verteilten sich ursprünglich so, dass $^{1}/_{9}$, als

Anteil des früheren sogenannten Zivilhospitals, der Stadtgemeinde Wiesbaden zufiel, während die übrigen $^8/_9$ den Badhäusern Römerbad, Weisses Ross, Weisser Schwan, Engel, Schwarzer Bock, Englischer Hof, Rose und Europäischer Hof als deren Eigentum zugeführt wurden. Seitdem ist hierin zunächst insofern eine Änderung eingetreten, als die Stadtgemeinde Wiesbaden das Badhaus zum Europäischen Hof erwarb, dasselbe im Jahre 1900 abreissen liess und das freigelegte Terrain zur Vergrösserung der Kochbrunnenanlage benutzte. Das schon von früher her in städtischem Besitz befindliche eine Neuntel Kochbrunnen dient zunächst dazu, das Mineralwasser durch einen an der äusseren Umfassungswand der Inhalationshalle angebrachten dauernden Auslauf der allgemeinen Benutzung zuzuführen, sowie die Inhalationshalle selbst zu versorgen, während der Rest an das Wiesbadener Brunnen-Kontor zum Versand in Flaschen und zur Herstellung von Quellenprodukten verpachtet ist. Der mit dem Europäischen Hof erworbene weitere städtische Kochbrunnenanteil fliesst vorläufig dem Badhaus zur Rose zu. Eine zweite Änderung gegen die frühere Verteilung ist insofern eingetreten, als die Badhäuser zum Engel und zum Weissen Schwan im Jahre 1903 abgerissen worden sind und an deren Stelle das Palast-Hotel errichtet wurde, welches nunmehr die beiden Neuntel seiner Vorgänger in Besitz und Verwendung hat.

B. Chemische Untersuchung.

Die Temperatur des Kochbrunnens wurde von uns durch Einsenken eines Maximum-Thermometers in das Quellenbecken gemessen und, bei einer Lufttemperatur von + 10,3° C., zu + 65,7° C. bestimmt. Eine in der Literatur sich gelegentlich findende etwas höhere Zahl bezieht sich auf eine ältere Messung, die an der heissesten der in das Quellenbecken eintretenden einzelnen Quelladern vorgenommen wurde, während unsere Messung die Temperatur des Mischwassers anzeigt, wie es sich durch den freiwilligen Zusammenfluss der einzelnen Zuflüsse im Quellenbecken ergibt.

Das spezifische Gewicht des Mineralwassers, bezogen auf Wasser von 4° C., wurde bei 15° C. gleich 1,00554 gefunden.

Die qualitative Analyse des Wassers liess folgende Bestandteile erkennen:

Kationen:	Anionen bezw. Säurereste der
Kalium,	Salpetersäure,
Natrium,	Chlorwasserstoffsäure,
Lithium,	Bromwasserstoffsäure,
(Cäsium),	Jodwasserstoffsäure,
(Rubidium),	Schwefelsäure,
Ammonium,	Phosphorsäure,
Kalzium,	Arsensäure,
Strontium,	Kohlensäure,
Baryum,	Borsäure,
Magnesium,	Kieselsäure,
Ferro-Ion,	Titansäure.
Mangano-Ion.	

Ferner wurden Stickstoff, Sauerstoff, Methan und (Schwefelwasserstoff) nachgewiesen.

Die eingeklammerten Bestandteile konnten, weil in zu geringer Menge vorhanden, nicht quantitativ bestimmt werden.

Das der Quelle frisch entnommene Wasser ist schwach opalisierend; es entbindet bei dem Schütteln in halb gefüllter Flasche etwas Kohlendioxyd.

Blaues Lackmuspapier wird durch frisch entnommenes Wasser vorübergehend gerötet. Rotes Lackmuspapier, mit dem Wasser getränkt und alsdann an der Luft ausgebreitet, nahm nach Abdunsten des freien Kohlendioxyds und der Hydrokarbonat-Kohlensäure intensive Blaufärbung an.

Das zur Analyse erforderliche Wasser entnahmen wir am 19. Mai 1904 direkt an der Quelle. Die Füllung der für die Kohlendioxydbestimmung vorbereiteten, mit Kalziumhydroxyd beschickten Kölbchen, erfolgte an demselben Tage, und zwar mit Hilfe der bekannten Vorrichtung durch Einsenken unter Wasserspiegel.

Die Methode der Analyse war im allgemeinen die, welche in der Anleitung zur quantitativen Analyse von R. Fresenius, 6. Auflage, Bd. II, S. 203—223 beschrieben ist; Abweichungen, beziehungsweise Neuerungen sind im Text besonders erwähnt; wegen der zur Lithiumbestimmung benutzten Methode verweisen wir auf unsere Abhandlung über die Martinusquelle zu Orb [1]. Alle irgend wesentlichen Bestimmungen wurden doppelt ausgeführt.

---

1) E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Martinusquelle zu Orb. Wiesbaden. C. W. Kreidels Verlag. 1907. S. 10.

Was die Darstellung der Ergebnisse betrifft, so sind wir im folgenden Teile dieser Schrift von der bis vor kurzem allgemein üblichen abgewichen und haben uns jener Form zugewandt, die dem im Anfang dieses Jahres erschienenen Deutschen Bäderbuch zu Grunde gelegt wurde. Diese Form stützt sich auf die Ionentheorie und findet in der Ionentabelle auf S. 51 ihren mafsgebenden Ausdruck. Wie im Deutschen Bäderbuch, so ist auch hier der Ionentabelle noch eine Salztabelle angefügt, um dem ärztlichen Leser den Übergang von dem bisher gewohnten zu dem neuen zu erleichtern. Auch diese Salztabelle ist nach den für das Bäderbuch angenommenen Grundsätzen berechnet; dagegen wurde von einer Wiedergabe von Salzberechnungen nach anderen Grundsätzen abgesehen. Wegen aller Einzelheiten dieser Berechnungsart verweisen wir auf den von uns verfassten Teil der Haupteinleitung des Deutschen Bäderbuches, sowie auf unsere Abhandlung über die Martinusquelle zu Orb und endlich auch auf eine demnächst erscheinende Abhandlung in der Zeitschrift für analytische Chemie.

Im folgenden sind unter I die Originalzahlen, ferner ist unter II die Berechnung der Analyse auf Salze, unter III die Kontrolle derselben und unter IV die Zusammenstellung der Resultate mitgeteilt. Endlich findet man unter V das Ergebnis der Analyse der Quellengase.

I. Originalzahlen.

1. Bestimmung des Chlor-Ions.

a) 99,714 *g* Wasser lieferten 1,8780 *g* Silberchlorid, -bromid und -jodid, entsprechend . .	18,834	*g* in 1 *kg*
b) 100,773 *g* Wasser lieferten 1,8987 *g* Silberchlorid, -bromid und -jodid, entsprechend	18,841	« « 1 «
Mittel . .	18,838	*g* in 1 *kg*
Zieht man hiervon ab das dem Brom- und Jod-Ion entsprechende Silberbromid und -jodid, nämlich für Brom-Ion: Silberbromid nach 2b 0,007929 *g* in 1 *kg*; für Jod-Ion: Silberjodid nach 2a . . . . 0,000032 « « 1 «		
Summe . .	0,007961	« « 1 «
so bleibt Silberchlorid . .	18,830	*g* in 1 *kg*
entsprechend Chlor-Ion 131,33 mg-Äq.[1]) bezw. .	4,656	« « 1 «

[1]) Abkürzung für Milligramm-Äquivalent.

2. Bestimmung des Brom- und Jod-Ions.

a) 29835 *g* Wasser lieferten so viel freies, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Jod, dass zu dessen Überführung in Natriumjodid 1,79 *ccm* einer Lösung von Natriumthiosulfat erforderlich waren, von welcher 1,65 *ccm* 0,000478 *g* Jod entsprachen. Hieraus berechnet sich ein Gehalt an Jod-Ion von 0,00014 mg-Äq. in 1 *kg* entsprechend 0,000017 *g* in 1 *kg*

entsprechend Silberjodid . . 0,000032 « « 1 «

b) Die vom Jod getrennte Lösung gab, mit Silberlösung fraktioniert gefällt, 3,9513 *g* Silberhalogenid.

α) 1,9426 *g* desselben ergaben, im Chlorstrom geschmolzen, eine Gewichtsabnahme von 0,0274 *g*. Die Gesamtmenge des Silberhalogenids hätte somit abgenommen um . . . . 0,055733 *g*

β) 1,8301 *g* Silberhalogenid nahmen ab 0,0261 *g*, demnach die Gesamtmenge . . . . 0,056353 «

Abnahme des Silberhalogenids aus 29835 *g* Wasser im Mittel . . . . 0,056043 *g*

Hieraus berechnet sich der Gehalt des Wassers an Brom-Ion zu 0,04220 mg-Äq. oder 0,003375 « in 1 *kg*

entsprechend Silberbromid . . 0,007929 « « 1 «

3. Bestimmung des Sulfat-Ions.

a) 501,957 *g* Wasser lieferten 0,0765 *g* Baryumsulfat, entsprechend . . . . 1,3056 mg-Äq. in 1 *kg*

b) 501,896 *g* Wasser lieferten 0,0758 *g* Baryumsulfat, entsprechend . . . . 1,2938 « « 1 «

Mittel . . 1,2997 mg-Äq. in 1 *kg*

entsprechend Sulfat-Ion . . 0,06242 *g* in 1 *kg*

4. Bestimmung der Kieselsäure.

a) 2088,0 *g* Wasser lieferten 0,1389 *g* Siliziumdioxyd, entsprechend . . . . . 1,1014 Milli-Mol. in 1 *kg*

b) 2002,8 *g* Wasser lieferten 0,1311 *g* Siliziumdioxyd, entsprechend . . . . . 1,0837 « « 1 «

Mittel . . 1,0926 Milli-Mol. in 1 *kg*

entsprechend meta-Kieselsäure (H_2SiO_3) . 0,08568 *g* in 1 *kg*

5. Bestimmung des Kalzium-Ions.

a) Das in 4a erhaltene Filtrat wurde, nachdem Eisen und Mangan ausgefällt waren, wiederholt mit Ammoniumoxalat gefällt. Die oxalsauren Salze ergaben in kohlensaure Verbindungen übergeführt 1,8474 *g* Kalziumkarbonat und Strontiumkarbonat, entsprechend . . . . 0,88476 *g* in 1 *kg*

b) 1036,2 *g* Wasser lieferten nach Abscheidung der Kieselsäure, des Eisens und Mangans, wie oben behandelt, 0,9180 *g* Karbonate, entsprechend . . 0,88594 « « 1 «

Mittel . . 0,88535 *g* in 1 *kg*

Zieht man hiervon ab die nach 12c vorhandene Menge Strontiumkarbonat mit . . . . 0,02103 « « 1 «

so bleibt Kalziumkarbonat . . 0,86432 *g* in 1 *kg*

entsprechend 17,269 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw.
Kalzium-Ion . . . . 0,3462 « « 1 «

6. Bestimmung des Magnesium-Ions.

a) Das Filtrat von 4b lieferte nach Abscheidung des Eisens, Mangans und Kalziums 0,4557 *g* Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 4,0864 mg-Äq. in 1 *kg*

b) Das Filtrat von 5b lieferte 0,2364 *g* Magnesiumpyrophosphat, entsprechend . . . 4,0974 « « 1 «

Mittel . . 4,0919 mg-Äq. in 1 *kg*

entsprechend Magnesium-Ion . . 0,04984 *g* in 1 *kg*

7. Bestimmung der Alkalichloride.

a) 499,220 *g* Wasser lieferten 3,5123 *g* vollkommen reine Alkalichloride, entsprechend . . .	7,0356 *g* in 1 *kg*
b) 498,631 *g* Wasser lieferten 3,5102 *g* reine Alkalichloride, entsprechend	7,0397 « « 1 «
Mittel . .	7,0377 g in 1 *kg*

8. Bestimmung des Kalium-Ions.

Aus den in 7 erhaltenen Alkalichloriden wurde das Kalium-Ion als Kaliumplatinchlorid abgeschieden.

a) 499,220 *g* Wasser lieferten 0,3030 *g* Kaliumplatinchlorid, entsprechend[1])	2,4861 mg-Äq. in 1 *kg*
b) 498,631 *g* Wasser lieferten 0,2979 *g* Kaliumplatinchlorid, entsprechend	2,4472 « « 1 «
Mittel . .	2,4667 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kalium-Ion . .	0,09657 *g* in 1 *kg*
entsprechend Kaliumchlorid . .	0,1840 « « 1 «

9. Bestimmung des Lithium-Ions.

10099 *g* Wasser lieferten 0,2089 *g* reines Lithiumorthophosphat, entsprechend 0,53455 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Lithium-Ion	0,003758 *g* in 1 *kg*
entsprechend Lithiumchlorid . .	0,0227 « « 1 «

10. Berechnung des Gehaltes an Natrium-Ion.

Alkalichloride sind vorhanden nach (7)		7,0377 *g* in 1 *kg*
Davon geht ab:		
Kaliumchlorid (nach 8) . . .	0,1840 *g* in 1 *kg*	
Lithiumchlorid (nach 9) . .	0,0227 « « 1 «	
Summe . .		0,2067 « « 1 «
Rest Natriumchlorid . .		6,8310 *g* in 1 *kg*
entsprechend 116,77 mg-Äq. in 1 *kg*, bez. Natrium-Ion		2,691 « « 1 «

[1]) Die Umrechnung auf mg-Äq. erfolgte nicht mit Hilfe des tausendsten Teil wahren Äquivalentgewichtes des Kaliumplatinchlorids, sondern durch Division durch 0,244134. Dieser Divisor entspricht dem von R. Fresenius (Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. 2, S. 846) angegebenen empirischen Faktor.

11. Bestimmung des Ferro-Ions.

a) 2088,0 *g* Wasser lieferten 0,0101 *g* reines Ferrioxyd, entsprechend . . . . 0,12108 mg-Äq. in 1 *kg*

b) 2002,8 *g* Wasser lieferten 0,0093 *g* reines Ferrioxyd, entsprechend . . . . 0,11623 « « 1 «

Mittel . . 0,11866 mg-Äq. in 1 *kg*

entsprechend Ferro-Ion . . 0,003317 *g* in 1 *kg*

12. Bestimmung des Baryum-, Mangano- und des Strontium-Ions.

59670 *g* Wasser lieferten

a) 0,0736 *g* Baryumchromat, entsprechend 0,00973 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Baryum-Ion 0,000669 *g* in 1 *kg*

b) 0,0550 *g* Mangansulfür, entsprechend 0,02117 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Mangano-Ion 0,000582 « « 1 «

c) Das Filtrat des Mangansulfür-Niederschlags wurde auf 2 Liter aufgefüllt, von welcher Lösung 1 Liter lieferte 0,7807 *g* Strontiumsulfat, entsprechend

0,28495 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Strontium-Ion . 0,01248 « « 1 «

entsprechend Strontiumkarbonat . . . 0,02103 « « 1 «

13. Bestimmung des Ammonium-Ions.

2001,0 *g* Wasser wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf ein kleines Volumen eingekocht und alsdann mit gebrannter Magnesia destilliert. Das Destillat wurde in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuss der vorgelegten Säure mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurückbestimmt. Zur Neutralisation des übergegangenen Ammoniaks waren erforderlich 6,98 *ccm* $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

Hieraus berechnen sich 0,34883 mg-Äq in 1 *kg*, bezw. Ammonium-Ion . . . . 0,006304 *g* in 1 *kg*

14. Bestimmung der Borsäure.

4882 *g* Wasser wurden mit Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen der abgeschiedenen Karbonate wurde das Filtrat bis nahe zur Trockne verdampft, die Borsäure durch Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und die Salzmasse mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, der Alkohol abdestilliert, die zurückbleibende Lösung in einer Platinschale zur Trockne gebracht und der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanzen geglüht. Die bei dem Aufnehmen mit Wasser sich ergebende Lösung wurde unter Zusatz von Ammoniumkarbonat erwärmt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und aus dem Filtrat der letzte Rest von Siliziumdioxyd durch Eindampfen mit einer ammoniakalischen Zinkoxydlösung abgeschieden. Sämtliche im Gange der Analyse erhaltenen Niederschläge wurden auf einen etwaigen Gehalt an Borsäure geprüft; sie wurden erforderlichenfalls gelöst und durch nochmalige Abscheidung von Borsäure befreit. Das nach dem Abfiltrieren des Zinkoxydniederschlages erhaltene Filtrat wurde auf ein kleines Volumen gebracht, nach Zusatz von Methylorange mit $^1/_{10}$ Normalsäure genau neutralisiert und von Kohlendioxyd durch Kochen am Rückflusskühler befreit. Hierauf wurde die Lösung mit einer reichlichen Menge Mannit versetzt und die Borsäure unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge titriert. Es wurden gebraucht 4,66 *ccm* $^1/_{10}$ Normallauge, entsprechend 0,09545 Milli-Mol in 1 *kg*, bezw. meta-Borsäure (HBO_2) . . . . 0,004201 *g* in 1 *kg*

15. Bestimmung des Nitrat-Ions.

2006,5 *g* Wasser wurden mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und auf ein kleines

Volumen eingekocht. Sodann wurde das vorhandene Nitrat-Ion nach der Ulsch'schen Methode mit Hilfe von reduziertem Eisen und Schwefelsäure zu Ammonium-Ion reduziert und dieses nach Zusatz von Natronlauge als Ammoniak abdestilliert. Das Destillat wurde in $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und der Überschuss der letzteren mit $^{1}/_{10}$ Normalnatronlauge zurückbestimmt. Zur Neutralisation des übergegangenen Ammoniaks waren erforderlich 0,59 *ccm* $^{1}/_{10}$ Normalschwefelsäure, entsprechend 0,02940 mg-Äq. in 1 *kg*.

Hieraus berechnet sich Nitrat-Ion . . . . 0,001824 *g* in 1 *kg*

16. Bestimmung des Hydroarsenat-Ions und des Hydrophosphat-Ions.

a) 63090 *g* Wasser, der Inhalt eines grossen Ballons, wurden auf etwa 4 Liter eingedampft und filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, etwas reines Eisenchlorid hinzugefügt und alsdann der abfiltrierte, zum grössten Teil aus Kalziumkarbonat bestehende Niederschlag nach und nach wieder in die Lösung eingetragen. Nach wiederholtem Mischen der so neutralisierten Lösung liess man den entstandenen Niederschlag, welcher alles Hydroarsenat- und Hydrophosphat-Ion in Form tertiärer Salze, bezw. deren Ionen, enthalten musste, sich absetzen, filtrierte denselben ab und löste nach dem Auswaschen in Salzsäure. Die salzsaure Lösung wurde heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach längerem Stehen wurde filtriert, der Niederschlag mit Ammoniak ausgezogen, die ammoniakalische Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salpetersäure oxydiert und die letztere durch Abdampfen mit Schwefelsäure verjagt. Alsdann wurde der Rückstand mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 in einen Destillationsapparat gebracht und unter Zusatz von etwas Eisenchlorür destilliert.

Das erhaltene Destillat enthielt sämtliches Hydroarsenat-Ion in Form von Arseno-Ion. Durch Fällen desselben mit Schwefelwasserstoff ergaben sich 0,0093 *g* Arsensulfür, entsprechend 0,00240 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Hydroarsenat-Ion . . . . 0,000168 *g* in 1 *kg*

b) In dem in a) nach der ersten Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Filtrat wurde das Phosphat-Ion nach Abscheidung des Siliziumdioxyds in bekannter Weise als Ammoniumphosphormolybdat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Es ergaben sich 0,0019 *g* Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,00054 mg-Äq. in 1 *kg*, bezw. Hydrophosphat-Ion . . . . 0,000026 « « 1 «

17. Bestimmung der Titansäure.

Die aus 59670 *g* Wasser bei der Bestimmung des Jods, Mangans etc. erhaltenen Rückstände und Niederschläge, welche die vorhandene Titansäure enthalten mussten, wurden in Lösung gebracht und die Lösung nach Zusatz von Weinsteinsäure mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt. Das Filtrat wurde verdampft und die Weinsteinsäure durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zerstört. Aus der Lösung der Schmelze wurde durch Fällung mit Ammoniak ein kleiner Niederschlag erhalten, der abfiltriert und in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Diese Lösung wurde nun in einem graduierten Zylinder mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei sich die vorhandene Titansäure durch eine orangegelbe Färbung zu erkennen gab. Die quantitative Bestimmung der Titansäure erfolgte auf kolorimetrischem Wege, indem die gefärbte Lösung mit verschiedenen in gleicher Weise behandelten Titansäurelösungen von bekanntem Gehalt verglichen wurde.



Die aus dem Wasser erhaltene Menge an Titansäure ergab dieselbe Färbung, welche 7 *cc* einer Titansäurelösung lieferten, die in 200 *cc* 0,0110 *g* Titandioxyd enthielt.

Hieraus berechnet sich 0,00008 Milli-Mol in 1 *kg* Wasser, entsprechend Meta-Titansäure ($H_2 Ti O_3$) . 0,000008 « « 1 «

18. Bestimmung des Gesamt-Kohlendioxyds.

a) 230,17 *g* Wasser lieferten in Natronkalkröhren aufgefangenes Kohlendioxyd 0,1643 *g*, entsprechend . . . . 16,223 Milli-Mol in 1 *kg*

b) 320,235 *g* Wasser lieferten 0,2288 *g* Kohlendioxyd, entsprechend . . . . 16,238 « « « 1 «

Mittel . . 16,231 Milli-Mol in 1 *kg*

19. Berechnung des Gehaltes an Hydrokarbonat-Ion und an freiem Kohlendioxyd.

Bildet man zunächst die Summen der Milligramm-Äquivalente der vorstehend analytisch bestimmten Anionen und Kationen, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

Kationen.		Anionen.	
Kalium-Ion . . .	2,4667	Nitrat-Ion . . .	0,02940
Natrium-Ion . . .	116,77	Chlor-Ion . . .	131,33
Lithium-Ion . . .	0,53455	Brom-Ion	0,04220
Ammonium-Ion . .	0,34883	Jod-Ion	0,00014
Kalzium-Ion . . .	17,269	Sulfat-Ion . . .	1,2997
Strontium-Ion . .	0,28495	Hydrophosphat-Ion .	0,00054
Baryum-Ion . . .	0,00973	Hydroarsenat-Ion .	0,00240
Magnesium-Ion . .	4,0919		132,70438
Ferro-Ion . . .	0,11866		
Mangano-Ion . .	0,02117		
	141,91549		

Als Differenz dieser beiden Summen ergibt sich der Gehalt an Hydrokarbonat-Ion zu . . . . 9,21111 mg-Äq. in 1 *kg*

entsprechend . . . 0,562 *g* in 1 *kg*

Es wurde gefunden Gesamt-Kohlendioxyd (nach 18) . . . . 16,231 Milli-Mol in 1 *kg*

Zieht man hiervon ab Hydrokarbonat-Ion (wie vorstehend)[1] . . . . . . 9,211 « « « 1 «

so bleibt freies Kohlendioxyd 7,02 Milli-Mol in 1 *kg*

entsprechend . . 0,309 *g* in 1 *kg*

[1]) Der mg-Äq.-Wert und der Milli-Molwert sind wegen der Einwertigkeit des Hydrokarbonat-Ions für dieses identisch.

20. Bestimmung des im Wasser gelösten freien Stickstoffs und Sauerstoffs.

a) Ein Kolben wurde durch Schöpfen an der Quelle mit Kochbrunnenwasser gefüllt und das darin befindliche Wasser sofort in dem von Preusse und Tiemann[1]) angegebenen Apparat ausgekocht. Die entweichenden Gase wurden über heisser 9,1 prozentiger Kalilauge aufgefangen, alsdann in das Messrohr einer Hempelschen Gasbürette übergesaugt, hierin über 9,1 prozentiger Kalilauge gemessen und hierauf in üblicher Weise analysiert. Aus dem Inhalt des Kolbens, welcher 1103,9 *g* Wasser betrug, wurden auf diese Weise erhalten 6,75 *ccm* Gase bei 18,1^0 C. und 759 *mm* Barometerstand, entsprechend (unter Berücksichtigung der Tension der Kalilauge) 5,600 *ccm* bei 0^0 und 760 *mm* Druck. Nach Absorption des Sauerstoffs mit Pyrogallussäure verblieben 5,60 *ccm* bei 18,8^0 C. und 759 *mm* Barometerstand, entsprechend 4,634 *ccm* bei 0^0 und 760 *mm* Druck.

b) In gleicher Weise lieferten 1103,9 *g* Wasser 6,80 *ccm* Gase bei 17,5^0 C. und 760 *mm* Barometerstand, entsprechend 5,667 *ccm* Gasen bei 0^0 und 760 *mm* Druck, bezw. nach Absorption des Sauerstoffs 5,60 *ccm* Gas bei 16,9^0 C. und 760 *mm* Barometerstand = 4,677 *ccm* bei 0^0 und 760 *mm* Druck.

Im Mittel beider Versuche ergibt sich hiernach pro Kilogramm Wasser

Stickstoff: 4,656 *ccm* bei 0^0 und 760 *mm* Druck
= 0,00582 *g*, bezw. 0,207 Milli-Mol.
Sauerstoff: 0,978 *ccm* bei 0^0 und 760 *mm* Druck
= 0,00140 *g*, bezw. 0,0437 Milli-Mol.

21. Bestimmung der beim Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen des erhaltenen Rückstandes in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat sich ergebenden Sulfate etc.

a) 284,157 *g* Wasser lieferten Sulfate usw. 2,8578 *g*,
entsprechend . . . . 10,06 *g* in 1 *kg*
b) 317,002 *g* Wasser lieferten Sulfate usw. 3,1917 *g*,
entsprechend . . . . 10,07 « « 1 «
Mittel . . 10,07 *g* in 1 *kg*

[1]) G. Walter und A. Gärtner. Tiemann-Gärtner's Handbuch der Untersuchung und Beurteilung der Wässer, 4. Aufl., S. 299, 1895.

II. Berechnung der Analyse auf Salze.

a) Natriumbromid.

Brom-Ion ist vorhanden nach 2 b . . . . 0,04220 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Natriumbromid . 0,004347 *g* in 1 *kg*

b) Natriumjodid.

Jod-Ion ist vorhanden nach 2 a . . . . . 0,00014 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Natriumjodid . . 0,000021 *g* in 1 *kg*

c) Lithiumchlorid.

Lithium-Ion ist vorhanden nach 9 . . . . 0,53455 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Lithiumchlorid . 0,02271 *g* in 1 *kg*

d) Ammoniumchlorid.

Ammonium-Ion ist vorhanden nach 13 . . 0,34883 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Ammoniumchlorid 0,01867 *g* in 1 *kg*

e) Kalziumhydrophosphat.

Hydrophosphat-Ion ist vorhanden nach 16 b . 0,00054 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kalziumhydrophosphat 0,000037 *g* in 1 *kg*

f) Kalziumhydroarsenat.

Hydroarsenat-Ion ist vorhanden nach 16 a . 0,00240 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kalziumhydroarsenat 0,000216 *g* in 1 *kg*

g) Strontiumhydrokarbonat.

Strontium-Ion ist vorhanden nach 12 c . . 0,28495 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Strontiumhydrokarbonat 0,02986 *g* in 1 *kg*

h) Baryumhydrokarbonat.

Baryum-Ion ist vorhanden nach 12 a . . . 0,00973 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Baryumhydrokarbonat 0,001262 *g* in 1 *kg*

i) Kaliumnitrat.

Nitrat-Ion ist vorhanden nach 15	0,02940 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kaliumnitrat . .	0,002975 *g* in 1 *kg*

k) Kaliumchlorid.

Kalium-Ion ist vorhanden nach 8	2,4667 mg-Äq. in 1 *kg*
Davon ist gebunden an Nitrat-Ion (i) . . .	0,02940 « « « 1 «
Rest . .	2,43730 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kaliumchlorid .	0,1818 *g* in 1 *kg*

l) Natriumchlorid.

Natrium-Ion ist vorhanden nach 10 . . .	116,77 mg-Äq. in 1 *kg*
Davon ist gebunden an	
Brom-Ion (a) 0,04220 mg-Äq. in 1 *kg*	
Jod-Ion (b) 0,00014 mg-Äq. in 1 *kg*	
Summe . .	0,04234 « « « 1 «
Rest . . .	116,72766 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Natriumchlorid .	6,829 *g* in 1 *kg*

m) Kalziumchlorid.

Chlor-Ion ist vorhanden nach 1	131,33 mg-Äq. in 1 *kg*
Davon ist gebunden an	
Lithium-Ion (c) . 0,53455 mg-Äq. in 1 *kg*	
Ammonium-Ion (d) 0,34883 « « « 1 «	
Kalium-Ion (k) . 2,43730 « « « 1 «	
Natrium-Ion (l) . 116,72766 « « « 1 «	
Summe . .	120,04834 « « « 1 «
Rest . .	11,28166 mg-Aq. in 1 *kg*
entsprechend Kalziumchlorid .	0,6260 *g* in 1 *kg*

n) Kalziumsulfat.

Sulfat-Ion ist vorhanden nach 3	1,2997 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kalziumsulfat .	0,08848 *g* in 1 *kg*

o) Kalziumhydrokarbonat.

Kalzium-Ion ist vorhanden nach 5		17,269 mg-Äq. in 1 *kg*
Davon ist gebunden an		
Hydrophosphat-Ion (e)	0,00054 mg-Äq. in 1 *kg*	
Hydroarsenat-Ion (f)	0,00240 « « « 1 «	
Chlor-Ion (m) . . .	11,28166 « « « 1 «	
Sulfat-Ion (n) . . .	1,2997 « « « 1 «	
Summe . .		12,58430 « « « 1 «
Rest . .		4,68470 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Kalziumhydrokarbonat		0,379 *g* in 1 *kg*

p) Magnesiumhydrokarbonat.

Magnesium-Ion ist vorhanden nach 6 . . .	4,0919 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Magnesiumhydrokarbonat	0,2995 *g* in 1 *kg*

q) Ferrohydrokarbonat.

Ferro-Ion ist vorhanden nach 11	0,11866 mq-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Ferrohydrokarbonat	0,01056 *g* in 1 *kg*

r) Manganohydrokarbonat.

Mangano-Ion ist vorhanden nach 12 b . . .	0,02117 mg-Äq. in 1 *kg*
entsprechend Manganohydrokarbonat	0,001874 *g* in 1 *kg*

s) Kontrolle der vorstehenden Berechnung.

Hydrokarbonat-Ion ist gebunden an

Strontium-Ion (g)	0,28495 mg-Äq. in 1 *kg*
Baryum-Ion (h)	0,00973 « « « 1 «
Kalzium-Ion (o)	4,68470 « « « 1 «
Magnesium-Ion (p)	4,0919 « « « 1 «
Ferro-Ion (q)	0,11866 « « « 1 «
Mangano-Ion (r)	0,02117 « « « 1 «
Summe . .	9,21111 mg-Äq. in 1 *kg*
Gefunden wurde nach 19	9,21111 « « « 1 «

t) meta-Borsäure.

meta-Borsäure ist vorhanden nach 14 . . . 0,004201 *g* in 1 *kg*

u) meta-Kieselsäure.

meta-Kieselsäure ist vorhanden nach 4 . . 0,08568 *g* in 1 *kg*

v) meta-Titansäure.

meta-Titansäure ist vorhanden nach 17 . . 0,000008 *g* in 1 *kg*

w) Freies Kohlendioxyd.

Freies Kohlendioxyd ist vorhanden nach 19 . 0,309 *g* in 1 *kg*

x) Freier Stickstoff.

Freier Stickstoff ist vorhanden nach 20 . . 0,00582 *g* in 1 *kg*

y) Freier Sauerstoff.

Freier Sauerstoff ist vorhanden nach 20 . . 0,00140 *g* in 1 *kg*

III. Kontrolle der Analyse.

Berechnet man die einzelnen Bestandteile des Wassers auf den Zustand, in welchem sie in dem Rückstande vorhanden sein müssen, der in 21 durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in einer Atmosphäre von Ammoniumkarbonat erhalten wurde, so ergeben sich folgende Zahlen:

a) Bestandteile, die unverändert in den Rückstand eingehen:

Kalium-Ion	0,09657	*g* in 1 *kg*
Natrium-Ion	2,691	« « 1 «
Lithium-Ion	0,003758	« « 1 «
Kalzium-Ion	0,3462	« « 1 «
Strontium-Ion	0,01248	« « 1 «
Baryum-Ion	0,000669	« « 1 «
Magnesium-Ion	0,04984	« « 1 «
Mangano-Ion	0,000582	« « 1 «
Sulfat-Ion	0,06242	« « 1 «

b) Bestandteile, die eine Veränderung erfahren:

Ferro-Ion	0,11866	mg-Äq. entspr.	0,004740	*g* Ferrioxyd in 1 *kg*
Nitrat-Ion	0,02940	«		
Chlor-Ion	131,33	«		
Brom-Ion	0,04220	«		
Jod-Ion	0,00014	«		
Hydrokarbonat-Ion	9,2111	«		
	140,61284	mg-Äq.		
ab für Ferro-Ion	0,11866	«		
	140,49418	mg-Äq. entspr.	6,748	*g* Sulfat-Ion in 1 *kg*
Hydrophosphat-Ion	0,00054	mg-Äq. entspr.	0,000019	*g* Phosphorpentoxyd in 1 *kg*
Hydroarsenat-Ion	0,00240	« «	0,000138	*g* Arsenpentoxyd in 1 *kg*
meta-Borsäure	0,09545	Milli-Mol «	0,003341	*g* Bortrioxyd in 1 *kg*
meta-Kieselsäure	1,0926	« «	0,06599	*g* Siliziumdioxyd in 1 *kg*
meta-Titansäure	0,00008	« «	0,000006	*g* Titandioxyd « « «
		Summe . .	10,086	
Direkt wurden gefunden nach 21			10,07.	

IV. Zusammenstellung der Resultate.[1])

a) Berechnet auf Ionen.

In 1 *kg* des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen.	Gramm.	Milli-Mol.	Milligramm-Äquivalente.
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,09657	2,467	2,467
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$) . . .	2,691	116,8	116,8
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,003758	0,5346	0,5346
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$) . .	0,006304	0,3488	0,3488
Kalzium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$) . . .	0,3462	8,635	17,27
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$) . . .	0.01248	0,1425	0,2850
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,000669	0,0049	0,0097
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$) . .	0,04984	2,046	4,092
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,003317	0,0593	0,1187
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$) . . .	0,000582	0,0106	0,0212
			141,9
Anionen.			
Nitrat-Ion (NO_3')	0,001824	0,0294	0,0294
Chlor-Ion (Cl')	4,656	131,3	131,3
Brom-Ion (Br')	0,003375	0,0422	0,0422
Jod-Ion (J')	0,000017	0,0001	0,0001
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,06242	0,6498	1,300
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,000026	0,0003	0,0005
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	0,000168	0,0012	0,0024
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3')	0,562	9,21	9,21
	8,497	272,3	141,9
Borsäure (meta) (HBO_2) .	0,004201	0,0955	
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0,08568	1,093	
Titansäure (meta) (H_2TiO_3)	0,000008	0,0001	
	8,586	273,5	
freies Kohlendioxyd (CO_2) .	0,309	7,02	
freier Stickstoff (N_2) . . .	0,00582	0,207	
« Sauerstoff (O_2) . . .	0.00140	0,0437	
	8,903	280,7	

Daneben Spuren von Cäsium- und Rubidium-Ion, Methan und Schwefelwasserstoff.

1) Einige Zahlen der beiden folgenden Tabellen weichen um ein geringes von den Werten ab, die wir im Deutschen Bäderbuch bereits mitgeteilt haben. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass in der vorliegenden, endgültigen Redaktion einige Kontrollbestimmungen mit berücksichtigt werden konnten, die bei Abschluss des Manuskriptes für das Deutsche Bäderbuch noch nicht beendigt waren.

b) Berechnet man vorstehende Ergebnisse nach den für das Deutsche Bäderbuch angenommenen Grundsätzen auf Salze, so ergibt sich, dass das Mineralwasser in Beziehung auf die quantitativ bestimmten Bestandteile einer Lösung gleicht, welche in 1 Kilogramm enthält:

Kaliumnitrat (KNO_3)	0,002975	*g*
Kaliumchlorid (KCl)	0,1818	«
Natriumchlorid ($NaCl$)	6,829	«
Natriumbromid ($NaBr$)	0,004347	«
Natriumjodid (NaJ)	0,000021	«
Lithiumchlorid ($LiCl$)	0,02271	«
Ammoniumchlorid (NH_4Cl)	0,01867	«
Kalziumchlorid ($CaCl_2$)	0,6260	«
Kalziumsulfat ($CaSO_4$)	0,08848	«
Kalziumhydrophosphat ($CaHPO_4$) . .	0,000037	«
Kalziumhydroarsenat ($CaHAsO_4$) . .	0,000216	«
Kalziumhydrokarbonat [$Ca(HCO_3)_2$] .	0,379	«
Strontiumhydrokarbonat [$Sr(HCO_3)_2$] .	0,02986	«
Baryumhydrokarbonat [$Ba(HCO_3)_2$] . .	0,001262	«
Magnesiumhydrokarbonat [$Mg(HCO_3)_2$] .	0,2995	«
Ferrohydrokarbonat [$Fe(HCO_3)_2$] . .	0,01056	«
Manganohydrokarbonat [$Mn(HCO_3)_2$] .	0.001874	«
Borsäure (meta) (HBO_2)	0,004201	«
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0.08568	«
Titansäure (meta) (H_2TiO_3)	0,000008	«
	8,586	*g*
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,309	«
freien Stickstoff (N_2)	0,00582	«
« Sauerstoff (O_2)	0,00140	«
	8,902	*g*

c) Auf Volumen berechnet, beträgt bei Quellentemperatur (65,7° C.) und 760 *mm* Druck in 1 Kilogramm Mineralwasser

das freie Kohlendioxyd	196	*ccm*
der « Stickstoff	5,8	«
« « Sauerstoff	1,2	«

V. Analyse der Quellengase.

Die aus der Quelle freiwillig entweichenden Gase wurden zunächst mit Hilfe der Hempelschen Gasbürette nach den von Hempel angegebenen Methoden untersucht. Es ergab sich in zwei Versuchen:

	I.	II.	Mittel
Kohlendioxyd (CO_2) . .	85,35 Vol. %	85,34 Vol. %	85,35 Vol. %
Sauerstoff (O_2) . . .	0,25 «	0,22 «	0,24 «
Sonstige Bestandteile .	—	—	14,41 «
			100,00 Vol. %

Ferner wurde eine grössere Menge der freiwillig entweichenden Gase in ein Gasometer übergeführt und aus diesem durch 9,1 prozentige Kalilauge hindurchgedrückt. Von den so gewonnenen, von Kohlendioxyd vollständig befreiten Gasen wurde ein grösserer Anteil in eine Hempelsche Gasbürette übergesaugt, in dieser über 9,1 prozentiger Kalilauge gemessen und alsdann nach der Methode von R. Fresenius[1]) zur Methanbestimmung benutzt. Es wurde erhalten aus 95,1 *ccm* kohlendioxydfreiem Gas von 20,3° C. bei 756 *mm* Barometerstand 0,0032 *g* Kohlendioxyd.

Hieraus, sowie aus den obigen gasvolumetrischen Bestimmungen ergibt sich, dass 1000 *ccm* der dem Kochbrunnen freiwillig entströmenden Gase enthalten[2]):

Kohlendioxyd (CO_2)	853,5 *ccm*
Stickstoff (N_2)	141,3 «
Sauerstoff (O_2)	2,4 «
Methan (CH_4)	2,8 «
	1000,0 *ccm.*

---

1) Zeitschrift für analytische Chemie 3, 339. 1864.

2) In der Abhandlung, die R. Fresenius über seine erste, 1849 durchgeführte, Analyse des Wiesbadener Kochbrunnens veröffentlichte, hat er (Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde 6, 178. 1850) die Werte für Kohlendioxyd und Stickstoff verwechselt. Dieser Irrtum ist in das Deutsche Bäderbuch übergegangen.

C. Physikalisch-chemische Untersuchung.

Die Untersuchung wurde am 19. Mai 1904 und an den folgenden Tagen direkt an der Quelle ausgeführt. Es ist sonach jener Forderung Genüge geleistet, nach der zur chemischen und zur physikalisch-chemischen Untersuchung identische Wasserproben zu verwenden sind.

Die physikalisch-chemische Untersuchung der Mineralquellen ist durch die Ergebnisse der neueren Forschungen über die Natur der Lösungen veranlasst worden. Die heute gültige Theorie lehrt, dass fast jedes Salz in wässriger Lösung nur zu einem bestimmten Teil in unverändertem Zustande enthalten ist, zum anderen Teil dagegen eine Zustandsänderung erfahren hat. Dieselbe besteht darin, dass der betreffende Anteil der Salzmoleküle eine Spaltung in Molekülbruchstücke erfahren hat, welche eine bestimmte elektrische Ladung besitzen und die man Ionen nennt. Die mit positiver Elektrizität geladenen Ionen bezeichnet man als Kationen, die negativ geladenen als Anionen. Die Zahl, welche angibt, der wievielte Teil der Salzmoleküle in Ionen gespalten (dissoziiert) ist, nennt man den Dissoziationsgrad, und man bezeichnet den letzteren mit dem Buchstaben α.

Zur Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse, insbesondere zur Bestimmung des Dissoziationsgrades, dient die Feststellung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und des Gefrierpunktes Δ der Salzlösungen.

Spezifische Leitfähigkeit.

Die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit erfolgte mit Hilfe einer Telephon-Messbrücke, die nach dem von F. Kohlrausch angegebenen Prinzip von Hartmann und Braun, Frankfurt-Bockenheim, gebaut ist. Der gerade ausgespannte Brückendraht des Instrumentes hat eine Länge von 1000 *mm*. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem Kohlrauschschen U-förmigen Widerstandsgefäss zwischen platinierten Platinelektroden. Das Widerstandsgefäss war in einen grossen Wasserbehälter eingestellt, der bis zum Niveau des oberen Randes des U-Rohres 14 Liter fasste und von einem schlechten Wärmeleiter (Filzmantel) umhüllt war. Durch dieses Gefäss liessen wir während der ganzen Dauer der Untersuchung Kochbrunnen direkt aus dem Quellenbecken in kontinuierlichem Strome hindurchfliessen, und es gelang mit Hilfe dieser Vorrichtung die elektrische Leitfähigkeit des Mineralwassers ziemlich nahe bei Quellentemperatur (60,5 bezw. 60,7 ^{0}) zu messen.

Die Ermittlung der Leitfähigkeit erfolgte in zwei, unmittelbar auf einander folgenden, jedoch von einander unabhängigen, gesonderten Versuchsreihen, bei denen wir uns eines und desselben Widerstandsgefässes bedienten, dessen Kapazität unter Benutzung von $^1/_{10}$-Normal-Kaliumchloridlösung ausgewertet wurde.

Wir lassen nunmehr die direkten Ergebnisse unserer Messungen folgen, deren Methodik sich streng an die Vorschriften von F. Kohlrausch anlehnte.

Kapazität des Widerstandsgefässes.

Inhalt: $^1/_{10}$ Normal-Kaliumchlorid-Lösung.

Temperatur: + 28,6 ° C.

Widerstand R im Rheostat.	Ablesung a auf dem Brückendraht.	$\frac{a}{1000-a}$	Gesuchter Widerstand
Ω	mm		Ω
650	521	1,0877	706,98
660	517,5	1,0725	707,87
660	518	1,0747	709,28
680	510	1,0408	707,75
690	507	1,0284	709,60
700	503,5	1,0141	709,87
700	503	1,0121	708,45
710	499	0,99600	707,17
			708,37 Ω

Spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_{28,6^0} = 0,01377$ (nach Kohlrausch).

Kapazität des Gefässes: $C = 0,01377 \times 708,37 =$ **9,7542.**

Erste Versuchsreihe.

Bestimmung der Leitfähigkeit.

Temperatur: + 60,5 ° C.

Widerstand R im Rheostat.	Ablesung a auf dem Brückendraht.	$\frac{a}{1000-a}$	Gesuchter Widerstand.
Ω	mm		Ω
370	507	1,0284	380,51
410	480,5	0,92492	379,21
440	463	0,86220	379,37
410	481	0,92678	379,98
380	500	1,0000	380,00
360	513	1,0534	379,22
350	520	1,0833	379,17
340	527,5	1,1164	379,58
400	487,5	0,95122	380,49
			379,73 Ω

$$\varkappa_{60,5^0} = \frac{C}{379,73} = \mathbf{0,025687}$$ **reziproke Ohm.**

Zweite Versuchsreihe.

Bestimmung der Leitfähigkeit.

Temperatur: + 60,7 ° C.

Widerstand R im Rheostat. Ω	Ablesung a auf dem Brückendraht. mm	$\frac{a}{1000-a}$	Gesuchter Widerstand. Ω
340	527	1,1142	378,82
360	513	1,0534	379,22
380	499	0,99600	378,48
380	500	1,0000	380,00
400	487	0,94932	379,73
410	481	0,92678	379,98
370	507	1,0284	380,51
			379,53 Ω

$$\varkappa_{60,7^0} = \frac{C}{379,53} = \textbf{0,025701 reziproke Ohm.}$$

Die spezifische Leitfähigkeit des Wassers des Wiesbadener Kochbrunnens, d. h. die Leitfähigkeit einer Schicht von 1 *cm* Länge und 1 *qcm* Querschnitt, beträgt hiernach im Mittel beider Messungen bei 60,6 ° C.

0,02569 reziproke Ohm.

Für die Betrachtungen und Berechnungen, die sich an dieses Messungsresultat anknüpfen lassen, ist eine Umrechnung der spezifischen Leitfähigkeit auf die von Kohlrausch benutzte Normaltemperatur von 18 ° C. erforderlich. Bei dem grossen Abstand dieser Temperatur von derjenigen, bei welcher die Messung ausgeführt wurde, hegten wir Bedenken, bei der Umrechnung ohne weiteres den Temperaturkoeffizienten einer dem Kochbrunnenwasser ähnlichen Salzlösung, etwa einer Kochsalzlösung, heranzuziehen. Wir bestimmten deshalb den Temperaturkoeffizienten des Kochbrunnenwassers selbst, indem wir in einer dritten Versuchsreihe nochmals seine Leitfähigkeit, jedoch dieses Mal bei sehr niedriger Temperatur (+ 10,4 ° C.), ermittelten. Die Ergebnisse dieser Messungen lassen wir zunächst folgen.

Dritte Versuchsreihe.

Kapazität des Widerstandsgefässes.

Inhalt: $^1/_{10}$ Normal-Kaliumchlorid-Lösung.

Temperatur: + 11,2 ° C.

Widerstand R im Rheostat.	Ablesung a auf dem Brückendraht.	$\frac{a}{1000-a}$	Gesuchter Widerstand.
Ω	mm		Ω
970	512	1,0492	1017,7
980	510	1,0408	1020,0
1000	504,5	1,0182	1018,2
1010	502	1,0080	1018,1
1020	500	1,0000	1020,0
1040	495	0,98022	1019,4
1030	497,5	0,99003	1019,7
970	512	1,0492	1017,7
			1018,9 Ω

Spezifische Leitfähigkeit: $\varkappa_{11,2^0} = 0,00961$ (nach Kohlrausch).
Kapazität des Gefässes: $C = 0,00961 \times 1018,9 =$ **9,7915.**

Bestimmung der Leitfähigkeit.

Temperatur: + 10,4 ° C.

Widerstand R im Rheostat.	Ablesung a auf dem Brückendraht.	$\frac{a}{1000-a}$	Gesuchter Widerstand.
Ω	mm		Ω
920	509,5	1,0387	955,63
930	507	1,0284	956,40
950	501,5	1,0060	955,70
980	493,5	0,97434	954,86
960	499	0,99600	956,16
940	504	1,0161	955,18
920	509	1,0367	953,74
900	515	1,0619	955,68
			955,42 Ω

$$\varkappa_{10,4^0} = \frac{C}{955,42} = \mathbf{0,01025}\ \textbf{reziproke Ohm.}$$

Aus den so gefundenen Werten für $\varkappa_{60,6^0}$ und $\varkappa_{10,4^0}$ findet man durch Interpolation

$$\varkappa_{18^0} = \mathbf{0{,}01259 \text{ reziproke Ohm.}}$$

Ferner ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten, d. h. für den Betrag, um den sich die Leitfähigkeit für je 1 ^{0} C. ändert, ausgedrückt in Bruchteilen des Leitfähigkeitswertes bei 18 ^{0} C.,

$$c_{10,4}^{60,6^0} = \mathbf{0{,}0244,}$$

mithin ein Wert, der demjenigen entspricht, der bei reinen Kochsalzlösungen von entsprechender Konzentration beobachtet worden ist.

Mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten kann man die spezifische Leitfähigkeit bei Quellentemperatur berechnen und man findet für dieselbe, d. h. für die Leitfähigkeit einer Schicht Kochbrunnenwasser von 1 *cm* Länge und 1 *qcm* Querschnitt bei 65,7 ^{0} C.

$$\varkappa_{65,7^0} = \mathbf{0{,}02724 \text{ reziproke Ohm.}}$$

Aus der Zusammenstellung auf S. 51 ergibt sich, dass 1 Kilogramm Mineralwasser sowohl 141,9 *mg*-Äquivalente Kationen als auch 141,9 *mg*-Äquivalente Anionen, folglich auch ebensoviele *mg*-Äquivalente Salze enthält. Mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Mineralwassers (vergl. S. 34) ergibt sich hieraus die Äquivalent-Konzentration η eines Kubikzentimeters Wasser des Kochbrunnens zu 0,0001427. Nach der Formel

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$$

kann man hieraus die Äquivalent-Leitfähigkeit Λ berechnen und findet für dieselbe, bezogen auf 1/(*cm*-Ohm), bei 18 ^{0} C. den Wert **88,23**, bei 65,7 ^{0} C. den Wert **190,9**.

Mit Hilfe des Gesetzes von Kohlrausch lässt sich aus diesem Werte der mittlere Dissoziationsgrad der im Mineralwasser gelösten Salze ermitteln. Diese Berechnung erfolgt mit Hilfe der bereits vor längerer Zeit [1]) aufgestellten, neuerdings [2]) erweiterten Formel

$$\alpha = \frac{1000\,\varkappa_t}{d\,(\Sigma\, Al_A + \Sigma\, Kl_K)\,[1 - c\,(18 - t)]}.$$

1) L. Grünhut, Zeitschrift für angewandte Chemie, 1902, S. 647.

2) E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Martinusquelle zu Orb. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag 1907. S. 28.

Unter Einsetzung der entsprechenden Werte ergibt sich der mittlere Dissoziationsgrad des Wassers des Wiesbadener Kochbrunnens zu

0,801.

Das heisst: Soweit unsere heutige Kenntnis der Werte für l_A und l_K einen Schluss erlaubt, und soweit die auf S. 51 gemachten Annahmen über die Art der Ionen richtig sind, in welche die vorhandenen Salzmoleküle zerfallen, befinden sich von den im Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens gelöst enthaltenen Salzmolekülen 80,1 Prozent im Ionenzustand, während 19,9 Prozent als ungespaltene »neutrale« Moleküle vorhanden sind.

Gefrierpunkt-Erniedrigung.

Die Bestimmung der Gefrierpunkt-Erniedrigung erfolgte mit Hilfe des bekannten Apparates von Beckmann. Für die Einhaltung einer möglichst geringen Unterkühlung wurde bei Ausführung der Untersuchung Sorge getragen. Die Bestimmungen wurden direkt an der Quelle an Wasser ausgeführt, das von uns persönlich frisch in Mineralwasserflaschen abgefüllt worden war. Die sorgfältig gasdicht verstopften Flaschen wurden zunächst in Eis stark gekühlt und das Wasser dann unter möglichster Vermeidung starker Bewegung in das gleichfalls eisgekühlte Gefriergefäss des Beckmannschen Apparates übergefüllt.

In unseren früheren Arbeiten haben wir vorgeschlagen, zwischen einem Initialgefrierpunkt, als dem ersten, zu Beginn einer Versuchsreihe abgelesenen, an möglichst gasreichem Wasser gewonnenen Gefrierpunkte, und einem stationären Gefrierpunkte zu unterscheiden[1]). Unter letzterem verstanden wir denjenigen, den wir an wiederholt zum Gefrieren, Auftauen und Wiedergefrieren gebrachtem Wasser im Momente der eben beginnenden Trübung durch ausfallende Erdalkalikarbonate ablesen konnten. Bei der Untersuchung des Kochbrunnens zeigte sich, dass bei ihm, offenbar wegen seines geringen Gehaltes an freiem Kohlendioxyd, in Beziehung auf die Gefriertemperatur von vornherein ein stationärer Zustand obwaltete, also Initialgefrierpunkt und stationärer Gefrierpunkt zusammenfielen.

---

[1]) E. Hintz und L. Grünhut, Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Salztrinkquelle zu Bad Pyrmont. Wiesbaden 1905, S. 27.

Wir fanden den Gefrierpunkt des Wassers des Wiesbadener Kochbrunnens zu

$$\Delta = -0{,}491^0\ C.$$
$$-0{,}495^0\ C.$$
$$-0{,}488^0\ C.$$
$$\text{Mittel} = -\mathbf{0{,}491}^0\ C.$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Untersuchungsmethode mit demjenigen überein, den v. Kostkewicz[1]) an Versandwasser gefunden hatte (0,483⁰ C.).

Nach Raoult zeigt eine Auflösung von 1000 Milli-Mol Rohrzucker in 1 Kilogramm Wasser eine Gefrierpunkt-Depression $\Delta = 1{,}85^0$ C. Man findet folglich die osmotische Konzentration einer wässrigen Lösung (ausgedrückt in Milli-Mol), wenn man ihre Gefrierpunkt-Erniedrigung durch 0,00185 dividiert. Freilich sind diese Angaben, streng genommen, nicht direkt mit den üblichen analytischen Angaben vergleichbar, denn sie beziehen sich auf Milli-Mol in 1 Kilogramm Lösungsmittel (»Raoultsche Konzentration«), während die Analyse Milli-Mol in 1 Kilogramm Lösung angibt, und hieraus mit Hilfe des spezifischen Gewichtes nur auf Milli-Mol in 1 Liter Lösung (»Arrheniussche Konzentration«) umgerechnet werden kann. Für so verdünnte Salzlösungen, wie das vorliegende Mineralwasser, sind die Unterschiede zwischen beiden Konzentrationsangaben so gering, dass eine Umrechnung von der einen auf die andere, für welche Abegg eine Formel angegeben hat, unterbleiben kann.

Die osmotische Konzentration der im Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens gelösten Stoffe findet man aus $\Delta = -0{,}491^0$ C. zu

$$\frac{-0{,}491}{-0{,}00185} = \textbf{265,41 Milli-Mol in 1 Liter.}$$

An Bestandteilen, die einer praktisch in Betracht kommenden Dissoziation nicht fähig sind, sind im Kochbrunnenwasser enthalten: Borsäure, Kieselsäure, Titansäure, freies Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff, und zwar beträgt die Summe dieser Substanzen — wie die Tabelle

1) Therapeutische Monatshefte **13**, 577. 1899.

auf S. 51 ergibt — 8,46 Milli-Mol in 1 Kilogramm, folglich unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes (S. 34), 8,51 Milli-Mol in 1 Liter.

Zieht man diesen Betrag von der eben berechneten osmotischen Gesamt-Konzentration (265,41 Milli-Mol) ab, so findet man die osmotische Konzentration der **Elektrolyte** im Mineralwasser, d. h. die Summe der Ionen und der ungespaltenen Anteile = **256,9 Milli-Mol** in 1 Liter.

Wir benutzen dieses Ergebnis, ebenso wie das bei der Leitfähigkeitsbestimmung gefundene, zur Ermittlung des mittleren Dissoziationsgrades der im Wasser des Kochbrunnens enthaltenen Elektrolyte und bedienen uns hierbei desselben Verfahrens, das wir in unserer Abhandlung über die Pyrmonter Salztrinkquelle[1]) entwickelt haben.

Versteht man mit van 't Hoff unter dem Dissoziationskoeffizienten i die Summe der ungespaltenen Moleküle + Ionen, welche infolge der Dissoziation aus 1 *g*-Molekül Salz hervorgehen, bezeichnet man ferner mit k die Anzahl der Ionen, in welche das Molekül sich zu spalten vermag und schliesslich mit α den Dissoziationsgrad, so ist

$$i = 1 + (k - 1)\ \alpha.$$

Multipliziert man i mit der molaren (= *g*-Molekül-) Konzentration (bezogen auf 1 Liter), so erhält man offenbar die osmotische Konzentration der Lösung.

Bezeichnet man die molare Konzentration mit C_m, die osmotische Konzentration mit C_o, so ist

$$C_o = C_m\ [1 + (k - 1)\ \alpha]$$

und folglich

$$\alpha = \frac{C_o - C_m}{C_m\ (k - 1)}.$$

Für C_o haben wir eben den Wert 256,9 Milli-Mol abgeleitet; es handelt sich also nur noch darum, C_m und k zu ermitteln, dann ist die gestellte Aufgabe der Berechnung von α gelöst.

---

[1]) E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Salztrinkquelle zu Bad Pyrmont. S. 30. Wiesbaden. C. W. Kreidels Verlag. 1905.

Aus der Tabelle auf S. 51 ergibt sich folgende summarische Zusammensetzung des Mineralwassers:

Einwertige Kationen ($Ka^{\cdot}$) . .	120,2	Milli-Mol in	1 *kg*
Zweiwertige Kationen ($Ka^{\cdot\cdot}$) .	10,898	« «	« 1 «
Einwertige Anionen (An') . .	140,6	« «	« 1 «
Zweiwertige Anionen (An'') . .	0,6513	« «	« 1 «

Nimmt man an, dass vor der Dissoziation alle zweiwertigen Anionen mit einwertigen Kationen zu Salzen verbunden waren, während die einwertigen Anionen mit dem Rest der einwertigen und mit den zweiwertigen Kationen vereinigt waren, so ergibt sich folgende Gruppierung:

$$0{,}6513\ An'' + 2 \times 0{,}6513\ Ka^{\cdot} = 0{,}6513 \text{ Milli-Mol Salze}$$
$$118{,}9\ An' + 118{,}9\ Ka^{\cdot} = 118{,}9 \quad « \quad « \quad «$$
$$2 \times 10{,}9\ An' + 10{,}898\ Ka^{\cdot\cdot} = 10{,}898 \quad « \quad « \quad «$$

130,4 Milli-Mol in 1 *kg*.

Hiernach enthielte 1 Kilogramm Mineralwasser 130,4 Milli-Mol Elektrolyte. Aus diesen würden aber, wie S. 51 lehrt, bei vollständiger Dissoziation 272,3 Milli-Mol Ionen hervorgehen. Folglich ist im Mittel

$$k = \frac{272{,}3}{130{,}4} = 2{,}0882.$$

Ferner findet man durch Multiplikation des eben erhaltenen Wertes 130,4 mit dem spezifischen Gewicht des Mineralwassers die molare Konzentration der Elektrolyte in 1 Liter (C_m) zu 131,1 Milli-Mol.

Mithin ergibt sich aus obiger Formel

$$a = 0{,}882.$$

Macht man an Stelle der obigen Voraussetzung die entgegengesetzte, es seien in erster Linie die zweiwertigen Anionen ursprünglich mit zweiwertigen Kationen zu Salzen verbunden gewesen, und führt im übrigen die Rechnung in gleicher Weise durch, so gelangt man für den Dissoziationsgrad zu dem Werte

$$a = 0{,}881.$$

Vergleicht man diesen Wert mit dem zuvor abgeleiteten, so erkennt man, dass die gemachten Annahmen über die ursprünglich vorhanden gewesenen Salze auf das Resultat keinen merklichen Einfluss ausüben. Da die Voraussetzungen, welche der Rechnung zu Grunde gelegt wurden,

offenbar die beiden extremen Möglichkeiten darstellen, so wird man den Mittelwert

$$a = 0,882$$

als Ergebnis der auf diesem Wege durchgeführten Berechnung des Dissoziationsgrades ansehen dürfen.

Dieser Wert weicht bedeutend von jenem ab, den wir oben (S. 60) aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten, und der nur 0,801 betrug. Die absolute Differenz ist = 0,081, und sie beträgt **10,1** Prozent des Wertes, der sich aus der Leitfähigkeit ergab.

Diese Abweichung ist zweifellos zu gross, um auf die unvermeidlichen Fehlerquellen der angewandten Untersuchungsmethoden, insbesondere der Gefrierpunktbestimmung, zurückgeführt werden zu können. Ähnliche Differenzen gleichen Vorzeichens haben wir früher bei unserer Untersuchung der Pyrmonter Salztrinkquelle [1]), der Birresborner Lindenquelle [2]), des Sinziger Fontinalis-Sprudels [3]) und der Orber Martinusquelle [4]) aufgefunden. Dort wiesen wir darauf hin, dass dieses Resultat einerseits mit demjenigen in Einklang steht, das E. H. Loomis und andere Autoren durch Präzisionsmessungen an reinen Salzlösungen feststellen konnten, wie es andererseits auch zu den Ergebnissen in Beziehung zu bringen ist, die H. C. Jones und seine Schüler an gemischten Salzlösungen gewannen. Für die Deutung ist sowohl Hydratbildung als auch die Bildung komplexer Ionen (Doppelsalzbildung) heranzuziehen.

---

1) E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Salztrinkquelle zu Bad Pyrmont. Wiesbaden. C. W. Kreidels Verlag 1905, S. 31 ff.

2) E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Lindenquelle zu Birresborn in der Eifel. Nebst Untersuchungen über deren Radioaktivität. Wiesbaden. C. W. Kreidels Verlag 1906, S. 32.

3) E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Fontinalis-Sprudels zu Sinzig am Rhein. Wiesbaden. C. W. Kreidels Verlag 1906, S. 34.

4) E. Hintz und L. Grünhut. Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung der Martinusquelle zu Orb. Wiesbaden. C. W. Kreidels Verlag 1907, S. 33.

D. Untersuchungen über die Radioaktivität des Kochbrunnens.

Untersuchungen über die Radioaktivität der Wiesbadener Thermalquellen sind bereits von A. Schmidt[1]) und insbesondere von F. Henrich[2]) angestellt und ausführlich veröffentlicht worden. Wir verweisen auf die schönen Arbeiten der genannten Autoren, die wir in keiner Weise zu überbieten vermochten, und teilen unsere eigenen Messungsreihen hier lediglich als einen weiteren Beitrag zur Ergänzung des experimentellen Materials mit.

Zur Prüfung des Mineralwassers bedienten wir uns des von F. Himstedt[3]) herrührenden und u. a. auch von F. Henrich und von A. Schmidt benutzten Verfahrens; die zur eigentlichen Messung verwendeten Apparate waren die von J. Elster und H. Geitel[4]) angegebenen, die wir von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig in vorzüglicher Ausführung bezogen hatten.

Ein Aluminiumblatt-Elektroskop mit aufgesetztem zylindrischen Zerstreuungskörper steht isoliert auf einer ebenen Metallgrundplatte und ist von einer auf die Grundplatte luftdicht aufgeschliffenen, zylindrischen Metallglocke überdeckt. Diese Glocke ist mit zwei durch Hähne verschliessbaren Ansatzrohren und ferner mit zwei diametral sich gegenüberstehenden Glasfenstern versehen, welch letztere die Ablesung des Elektroskops ermöglichen. Der Rauminhalt der Glocke unseres Instrumentes betrug 6 Liter.

Man beschickt die Glocke zuerst mit Hilfe einer Pumpe mit Zimmerluft, die man zuvor ein Kalziumchloridrohr passieren lässt. Darauf gibt man dem Zerstreuungskörper des Elektroskops mit Hilfe

---

[1]) Programm des kgl. Realgymnasiums zu Wiesbaden über das Schuljahr 1904. Wiesbaden 1905.

[2]) Zeitschrift für angewandte Chemie **17**, 1757. 1904; **18**, 1011. 1905; **20**, 49 u. 272. 1907. — Chemiker-Zeitung **30**, 220. 1906. — Monatshefte für Chemie **26**, 149. 1905; **27**, 1259. 1906. — Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde **58**, 87. 1905.

[3]) Berichte d. naturforschenden Gesellsch. zu Freiburg i. Br. **13**, 101. 1903; **14**, 181. 1904. — Auch Drudes Annalen **12**, 107. 1903; **13**, 573. 1904.

[4]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **24**, 193. 1904.

einer Zambonischen Säule eine Ladung von etwa 200 Volt und beobachtet nun viertelstündlich den Spannungsabfall, den das Elektroskop anzeigt. Man erhält so als Ergebnis dieser sogenannten »Vorprobe« den Spannungsabfall, den die Luft des Arbeitsraumes pro Stunde herbeiführt.

Zur Bestimmung der »Aktivität des Mineralwassers« wählt man folgende Vorrichtung. An den einen Hahn der eben erwähnten Metallglocke schaltet man eine mit zwei Ventilen versehene, in einer Richtung als Saugpumpe, in der anderen als Druckpumpe wirkende Luftpumpe an. Auf sie folgt ein Kalziumchloridrohr, dann eine Wulfsche Flasche, ihr schliesst sich ein System von Natronkalk- und Kalziumchloridrohren an, auf welche alsdann ein geerdetes mit Messingdrahtnetzscheiben gefülltes Messingrohr (behufs Wegnahme der »Wasserfallelektrizität«) folgt. Dieses war dann seinerseits an den zweiten Hahn der Metallglocke des Elster und Geitelschen Apparates angeschlossen.

Der Rauminhalt dieses ganzen Apparatenkreises, einschliesslich der Metallglocke, betrug 7,23 Liter, und es wurden in die Wulfsche Flasche 362 *cc* frisch entnommenes Wasser des Kochbrunnens, entsprechend $^1/_{20}$ des Luftvolumens, verbracht. Setzte man nun die Luftpumpe in Tätigkeit, so wurde Luft aus der Glocke im Kreisprozess durch das Wasser hindurchgepresst, getrocknet und wieder in die Glocke zurückgesaugt. Dieser Kreislauf der Luft wurde so lange fortgesetzt, bis man sicher sein konnte, dass die Zahl der Pumpenstösse ausgereicht hatte, das gesamte Luftvolumen im viermaligen Umtrieb durch das Wasser hindurchzuschicken. Auch jetzt wurde wieder das Elektroskop geladen und der Spannungsabfall von Viertelstunde zu Viertelstunde gemessen. Ein Plus an stündlichem Spannungsabfall, das sich gegenüber der Vorprobe ergibt, ist der Beweis für die Gegenwart radioaktiver Emanation und zugleich das Mafs der Aktivität des Mineralwassers.

Es zeigt sich — wie namentlich Schmidt näher ausführt — bei derartigen Versuchen häufig, dass der Spannungsabfall während der ersten 10 bis 60 Minuten vom Beginn des Versuchs an zu schwanken pflegt und dann erst für eine Zeit lang innerhalb gleicher Zeitintervalle konstant wird. Man erhält dann also verschiedene Resultate, je nachdem man die Aktivität nach dem Spannungsabfall in der ersten Stunde oder nach demjenigen in der Stunde bemisst, die vom Beginn

der Konstanz an zählt. Schmidt bezeichnet diese beiden Werte mit A und A_k. Bei unserer Untersuchung des Kochbrunnenwassers erwiesen sie sich als übereinstimmend.

Im folgenden sind die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe mitgeteilt, die wir am 20. März 1907 an unmittelbar zuvor frisch entnommenem Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens anstellten. Wir bezeichnen hierbei mit Δs den Spannungsabfall zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungsterminen, mit Δ_{60} den Spannungsabfall während einer Stunde. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Volt.

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75
Vorprobe:					
Δs	–	2,4		2,4	—
Δ_{60}	– –	—	—	4,8	— —
Wasserprobe:					
Δs	4,4	4,3	4,2	4,4	3,9
Δ_{60}		—	– –	17,3	—

$$A = A_k = 17{,}3 - 4{,}8 = \mathbf{12{,}5\ Volt.}$$

An einer am 20. März 1907 dem Kochbrunnen entnommenen Wasserprobe, die in verstopfter Flasche aufbewahrt wurde, gewannen wir zwei Tage später folgendes Messungsresultat:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60
Vorprobe:				
Δs	1,3	1,3	1,3	—
Δ_{60}	—	—	—	5,2 [1]
Wasserprobe:				
Δs	2,0	2,0	2,0	2,0
Δ_{60}	—	—	—	8,0

$$A' = A'_k = 8{,}0 - 5{,}2 = \mathbf{2{,}8\ Volt.}$$

Nach Frau Curie[2]) sinkt die Intensität der vom Radium bedingten Strahlung im geschlossenen Gefäss in vier Tagen auf die Hälfte.

[1]) Durch Extrapolation bestimmt.

[2]) Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Deutsch von W. Kaufmann. Braunschweig 1904, S. 99.

Die Lebensdauer anderer radioaktiver Strahlungen ist ausserordentlich viel geringer. Im vorliegenden Falle war die Intensität der Strahlung bereits nach 2 Tagen auf weniger als den vierten Teil herabgesunken. Hieraus geht hervor, dass die im Wiesbadener Kochbrunnen enthaltene radioaktive Emanation nicht ausschliesslich durch Radium hervorgebracht worden sein kann.

Die radioaktive Emanation liess sich, wesentlich deutlicher als im Wasser selbst, in den dem Kochbrunnen freiwillig entweichenden Gasen nachweisen.

Aus der oben beschriebenen, 6 Liter fassenden Glocke des Elster-Geitelschen Apparates, die mit kalziumchloridtrockener Luft gefüllt war, wurden — nach Anstellung der Vorprobe — 60 *cc* Luft mittels Aspirators abgesaugt. An deren Stelle drückten wir alsdann aus einem Gasometer, unter vorheriger Durchleitung durch Kalziumchloridrohre, 60 *cc* frisch entnommene Quellengase des Kochbrunnens in die Glocke hinein, und führten nunmehr die Bestimmung des Spannungsabfalls (»Gasprobe«) aus. Die Ergebnisse sind:

Zeit in Minuten:	15	30	45	60	75	90
Vorprobe:						
Δ_S	2.4	2.3	—	1.6	—	1,2
Δ_{60}	—	—	—	—	—	2,8
Gasprobe:						
Δ_S	32.2	31.9	50,1	48.6	51.5	47.1
Δ_{60}	—	—	—	162,8	—	197,3

$A = 162.8 - 2.8 =$ **160,0 Volt**

$A_k = 197,3 - 2.8 =$ **194,5 Volt.**

E. Charakter des Wiesbadener Kochbrunnens und Vergleichung der neuen Analyse desselben mit früheren Analysen.

Die Summe der gelösten festen Bestandteile beträgt beim Kochbrunnen 8,6 *g* in 1 *kg*, wobei Chlor- und Natrium-Ionen ganz erheblich vorwalten. Deshalb, sowie mit Rücksicht auf die hohe Temperatur (65,7 ° C.), ist der Kochbrunnem als eine heisse einfache Kochsalzquelle zu bezeichnen. Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an Lithium-Ion (3,8 *mg* in 1 *kg*).

Von dem Wasser des Wiesbadener Kochbrunnens sind bereits wiederholt Analysen ausgeführt worden und zwar 1822 und 1838 von Kastner[1]), 1839 von W. Jung, 1847 von L. Figuier und L. Mialhe[2]), sowie auch von Fr. Lade[3]) und endlich 1849 und 1885 von R. Fresenius.[4]) Von diesen Analysen entsprechen wohl nur diejenigen von Fr. Lade und von R. Fresenius den Anforderungen, die man in Beziehung auf Wahl der benutzten Methoden und Sorgfalt der Ausführung heute zu stellen berechtigt ist; wir vergleichen daher nur diese drei Analysen, die wir aus den von den Verfassern mitgeteilten Originalzahlen neu berechnet haben, im folgenden mit unserer neuen.

Die hierzu dienende Zusammenstellung erfolgte aus praktischen Gründen in zweierlei Gestalt. Sämtliche Analysen sind zunächst in der gleichen Art, wie es auf S. 51 geschehen ist, in der im Deutschen Bäderbuch durchgeführten Weise auf Ionen berechnet, jedoch sind nur die Werte aufgenommen, die den Gehalt eines Kilogrammes Mineralwasser in Grammen ausdrücken. Die Milli-Mol- und Milligrammäquivalent-Werte sind fortgelassen, da sie für die hier angestrebte Vergleichung entbehrlich sind. Dieser Tabelle ist eine zweite hinzugefügt, in welcher dieselben Analysen auf Salze berechnet sind, und zwar in der Form der im Deutschen Bäderbuch vorhandenen Salztabellen, also entsprechend unserer Tabelle auf S. 52. Die Aufnahme dieser zweiten Tabelle geschah, um

[1]) Pharmazeutisches Zentralblatt **12**, 391. 1841.

[2]) Journ. pharm. chim. [3 sér] **13**, 401. 1847.

[3]) Liebigs Annalen der Chemie **66**, 170. 1848.

[4]) Jahrbücher des nassauischen Vereins für Naturkunde **6**. 145. 1850 **39**. 1. 1886.

den ärztlichen Lesern den Übergang zu der neuen, auf die Ionentheorie aufgebauten Darstellungsform zu erleichtern.

Als Ergebnis der Vergleichung zeigt sich, wie insbesondere Tabelle I (Ionentabelle) erkennen lässt, eine weitgehende Übereinstimmung, auf Grund deren man behaupten kann, dass nachgewiesenermafsen die Zusammensetzung des Wiesbadener Kochbrunnens in den letzten 60 Jahren praktisch unverändert dieselbe geblieben ist. Wo sich Abweichungen der Ergebnisse der verschiedenen Analysen bemerklich machen, liegen sie doch noch innerhalb der Fehlergrenzen analytisch-chemischer Arbeit. Dies gilt auch für die etwas grösseren Differenzen, wie sie die Lithiumbestimmung von 1849 gegenüber den beiden späteren, und die ältere Borsäurebestimmung gegenüber unserer heutigen aufweisen; die höheren Werte, die jetzt gefunden wurden, sind ausschliesslich durch die Vervollkommung der analytischen Untersuchungsmethoden bedingt. Endlich muss noch darauf hingewiesen werden, dass, lediglich aus demselben Grunde der zunehmenden Schärfe der analytischen Methoden, einige Bestandteile, die sich nur in kleineren Mengen finden und in den älteren Analysen nicht mit Zahlenwerten aufgeführt sind, jetzt quantitativ bestimmt werden konnten. Der gleiche Umstand veranlasst auch die vielleicht auffälligste Differenz, nämlich die merklich höheren Werte für Kalzium-Ion in den Analysen von 1847 und 1849. In beiden ist in der Zahl für Kalzium-Ion noch der Gehalt an Strontium-Ion mit einbegriffen, der später gesondert bestimmt und verrechnet werden konnte.

Auch die Salztabelle (Tabelle II) lässt die Übereinstimmung sehr schön erkennen, doch eignet sie sich schon nicht mehr so gut für derartige Vergleichungen, weil kleine Verschiedenheiten — unter Umständen z. B. bereits die Berücksichtigung der früher nicht quantitativ bestimmten Nebenbestandteile — Verschiebungen veranlassen und scheinbare Unterschiede vortäuschen, die tatsächlich gar nicht bestehen.

Tabelle I.

Vergleichung verschiedener Analysen des Wiesbadener Kochbrunnens.

(Ionentabelle.)

Analytiker	**Fr. Lade**	**R. Fresenius**	**R. Fresenius**	**E. Hintz u. L. Grünhut**
Jahr der Ausführung	1847	1849	1885	1904
In 1 *kg* des Mineralwassers sind enthalten Gramm:				
Kationen.				
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,09465	0,07707	0,09572	0.09657
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	2,731	2,713	2,692	2.691
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	—	0,000094	0,003822	0,003758
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$) . .	—	0.005652	0.005838	0.006304
Kalzium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$) . . .	0.3644	0,3643	0,3337	0,3462
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$) . . .	—	—	0,01046	0,01248
Baryum-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	—	—	0,000749	0,000669
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$) . .	0.05239	0,05562	0,05134	0,04984
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,003778	0.002701	0,003226	0,003317
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$) . . .	—	0,000288	0,000427	0,000582
Aluminium-Ion ($Al^{\cdot\cdot\cdot}$) . .	—	0,000121	—	—
Anionen.				
Nitrat-Ion (NO_3')	—	—	—	0.001824
Chlor-Ion (Cl')	4,675	4,669	4,657	4,656
Brom-Ion (Br')	0,007301	0,003065	0,003377	0,003375
Jod-Ion (J')	—	—	0.000014	0,000017
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,06615	0.06354	0,06307	0.06242
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	—	0,000246	0,000018	0,000026
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$) .	—	0,000120	0.000184	0,000168
Hydrokarbonat-Ion (HCO_3') .	0.6205	0,596	0.525	0,562
	8.615	8.551	8,446	8,497
Borsäure (meta) (HBO_2) . .	—	—	0,000726	0,004201
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0,08088	0,07814	0,08142	0,08568
Titansäure (meta) (H_2TiO_3)	—	—	—	0,000008
	8,696	8.629	8,528	8,586
Freies Kohlendioxyd (CO_2) .	0,2446	0,270	0.297	0,309
Freier Stickstoff (N_2) . . .	—	0,00366	—	0,00582
Freier Sauerstoff (O_2) . .	—	—	—	0,00140
	8,941	8.903	8.825	8,903

Tabelle II.

Vergleichung verschiedener Analysen des Wiesbadener Kochbrunnens.

(Salztabelle.)

Analytiker	**Fr. Lade**	**R. Fresenius**	**R. Fresenius**	**E. Hintz u. L. Grünhut**
Jahr der Ausführung	1847	1849	1885	1904
Das Mineralwasser gleicht in Beziehung auf die quantitativ bestimmten Bestandteile einer Lösung, welche in 1 *kg* enthält Gramm:				
Kaliumnitrat (KNO_3) . . .	—	—	—	0,002975
Kaliumchlorid (KCl) . . .	0,1804	0,1469	0,1824	0,1818
Natriumchlorid ($NaCl$) . .	6,927	6,882	6,829	6,829
Natriumbromid ($NaBr$) . .	0,009405	0,003948	0,004351	0,004347
Natriumjodid (NaJ) . . .	—	—	0,000016	0,000021
Lithiumchlorid ($LiCl$) . .	—	0,000568	0.02310	0,02271
Ammoniumchlorid (NH_4Cl) .	—	0.01674	0,01729	0,01867
Kalziumchlorid ($CaCl_2$) . .	0.6138	0,6527	0,6277	0,6260
Kalziumsulfat ($CaSO_4$) . .	0.09377	0,08951	0,08940	0,08848
Kalziumhydrophosphat ($CaHPO_4$)	—	—	0.000025	0,000037
Kalziumhydroarsenat ($CaHAsO_4$)	—	0,000155	0,000237	0,000216
Kalziumhydrokarbonat [$Ca(HCO_3)_2$]	0,4648	0.4128	0,3256	0,379
Strontiumhydrokarbonat [$Sr(HCO_3)_2$]	—	—	0,02503	0.02986
Barymhydrokarbonat [$Ba(HCO_3)_2$]	—	—	0.001414	0.001262
Magnesiumhydrokarbonat [$Mg(HCO_3)_2$]	0.3148	0,3342	0.3085	0.2995
Ferrohydrokarbonat [$Fe(HCO_3)_2$]	0,01202	0.008597	0,01027	0,01056
Manganohydrokarbonat [$Mn(HCO_3)_2$]	—	0.000926	0,001376	0,001874
Aluminiumhydrophosphat [$Al_2(HPO_4)_3$]	—	0,000292	—	—
Aluminiumsulfat [$Al_2(SO_4)_3$]	—	0,000472	—	—
Borsäure (meta) (HBO_2) .	—	—	0,000726	0,004201
Kieselsäure (meta) (H_2SiO_3)	0,08088	0,07814	0,08142	0,08568
Titansäure (meta) (H_2TiO_3)	—	—	—	0.000008
	8.697	8,628	8,528	8,586
Freies Kohlendioxyd (CO_2) .	0.2446	0,270	0.297	0,309
Freien Stickstoff (N_2) . .	—	0,00366	—	0.00582
Freien Sauerstoff (O_2) . .	—	—	—	0,00140
	8,941	8,902	8,825	8.902